

明細書

塩化ビニル系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた成形体に関する。さらに詳しくは、成形体の軟化温度および機械的強度物性を低下させることなく、溶融流動特性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた成形体に関する。さらに詳しくは、通常カレンダー加工用途に使用される範囲の平均重合度または平均分子量を有する塩化ビニル系樹脂を用いてカレンダー加工する際に、成形体表面に発生するエアーマークとフローマークと共に抑制でき、表面状態の優れたカレンダー加工成形体を得るために有用な塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いたカレンダー加工塩化ビニル系樹脂成形体、および、射出成形体用途に通常使用される範囲の平均重合度または平均分子量を有する塩化ビニル系樹脂を用いて射出成形する際に、強度物性の低下がなく成形加工時の流動性に優れた射出成形体を得るために有用な塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた射出塩化ビニル系樹脂成形体、および、押出成形体用途に通常使用される範囲の平均重合度または平均分子量を有する塩化ビニル系樹脂を用いて押出成形される成形体、特にパイプ等の、衝撃強度および高品質化のための新たな長期耐久性指針である破壊韌性強度が要求される硬質押出成形体、に有用な硬質塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた押出硬質塩化ビニル系樹脂成形体、に関する。

背景技術

[0002] 塩化ビニル樹脂はその特性を生かして種々の成形体に汎用されているが、熱分解温度が加工温度に近いことや、充分に満足し得る程度の流動性や機械的強度物性(例えば耐衝撃強度、引張強度、破壊韌性強度等)が発現しにくいくことなど、加工に関する種々の問題を有している。その問題を克服するために、例えば塩化ビニルモノマーに他のモノマーを共重合したり、あるいは塩化ビニル樹脂に可塑剤または他の樹脂様物を混合したりする方法が知られている。しかしこれらの方法は、塩化ビニル樹脂固有の優れた物理的化学的性質を維持したまま加工に関する問題を解決できな

いという欠点を有しており、例えば塩化ビニルモノマーと他のモノマーとの共重合または可塑剤の添加の場合には、得られた成形体の軟化温度が低下して機械的強度が劣り、また他の樹脂様物を混合するものの多くは、樹脂混合物の溶融粘度を低下させて見かけ上加工性を向上させるものであるが、塩化ビニル樹脂との相溶性が優れないので、得られた成形体の機械的性質および透明性が劣る。

- [0003] 一方、機械的強度物性の一つとしての耐衝撃強度向上のために、例えば塩化ビニル系樹脂にメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体(以下MBS樹脂と略す)または塩素化ポリエチレン(以下CPEと略す)を耐衝撃強化剤として添加する方法(特許文献1)が開示されている。しかしながら塩化ビニル樹脂にこれら強化剤を配合する場合、充分な機械的強度を付与するためには、多量の強化剤を配合しなければならずコストがかかり、また成形加工時の流動性は改善されず、例えば押出機のモーター負荷が高くなるなど、製造条件面での問題も生じていた。また、塩化ビニル樹脂成形体の機械的特性や透明性を低下させることなく成形加工時におけるゲル化を促進したり、流動性や二次加工性を向上させたりすることを目的として、例えばメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体を加工性改良剤として配合する方法(特許文献2)が提案されている。しかしこの方法では、塩化ビニル樹脂が有する特性を低下せずにゲル化が促進されて透明性や二次加工性およびエアーマークに優れた成形体を得ることができるものの、カレンダー加工時にはカレンダーシート表面にフローマークが発生し、成形体の商品価値を落とすという致命的な欠点がある。さらに、このフローマークを改善することを目的として、例えばメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルを主成分とし、且つ重合度の低い共重合体を加工性改良剤として配合する方法(特許文献3)が提案されている。しかしこの方法では、フローマークは改良されるものの、同時に特許文献2に記載の方法等により付与されていた、エアーマークの減少や二次加工性の向上といった好ましい効果を犠牲にしてしまい、こちらも成形体の商品価値を落とす結果につながっていた。近年、市場における要求品質が高まっており、フローマークの発生を抑制しつつエアーマークを減少させることができれば、産業上非常に有用な技術となる。
- [0004] ここで、エアーマークとは、溶融混練時に溶融樹脂中に巻き込まれた空気が抜け切

らず、その痕跡が点状や筋状の模様となって成形体表面に残った部分を指す。さらに、フローマークとは、ロール間隙に発生した溶融樹脂塊の一部が該間隙を通過する際、通過前後の流速や樹脂温度の変化等により、成形体表面に筋状あるいは縞状の模様となって残った部分を指す。

[0005] さらに、多種多量の強化剤や添加剤を配合することなく要求特性を改良する方策として、例えば耐衝撃強度および耐疲労性向上のために、従来公知の一般的な乳化重合法により得られたアクリル系共重合体にビニル系モノマーをグラフト共重合して得た樹脂を硬質塩化ビニル管とする方法(特許文献4)が開示されている。しかしこの方法では、得られた塩化ビニル系共重合樹脂について耐衝撃強度の向上に寄与することは開示されていたが、破壊韌性強度の改善効果については不明確であった。

特許文献1:特開平9-278964号公報

特許文献2:特公昭53-2898号公報

特許文献3:特開平1-247409号公報

特許文献4:特開2003-148660号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、成形体の軟化温度および機械的強度物性を低下させることなく、溶融流動特性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた塩化ビニル系樹脂成形体を提供することを目的とする。また本発明は、エアーマークとフローマークが共に抑制された、表面状態の優れたシート等のカレンダー加工成形体を与える塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いたカレンダー加工塩化ビニル系樹脂成形体を提供することを目的とする。さらに本発明は、多種多量の添加剤を配合することなく、成形加工時の流動性が良好で且つ強度物性の低下がない、射出成形体用塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた射出塩化ビニル系樹脂成形体を提供することを目的とする。さらにまた本発明は、多種多量の強化剤を配合することなく高衝撃強度および高破壊韌性強度を付与できる押出加工用硬質塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた押出硬質塩化ビニル系樹脂成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意研究の結果、ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を含有する塩化ビニル系樹脂組成物を用いることにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、

(1)ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする、塩化ビニル系樹脂組成物、

(2)塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、該マクロモノマー成分の含量が、0.1～5重量部であることを特徴とする、塩化ビニル系樹脂組成物、

(3)該塩化ビニル系共重合樹脂に占める該マクロモノマー成分が、3～50重量%であることを特徴とする、塩化ビニル系樹脂組成物、

(4)上記記載の塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体、

(5)カレンダー加工により成形されているものであることを特徴とする成形体、

(6)射出成形により成形されているものであることを特徴とする成形体、

(7)押出成形により成形されているものであることを特徴とする成形体、

に関する。

発明の効果

[0008] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物によれば、軟化温度および機械的強度物性の低下がなく、且つ溶融流動特性に優れた塩化ビニル系樹脂成形体が得られる。また本発明の塩化ビニル系樹脂組成物によれば、エアーマークとフローマークが共に抑制されたカレンダー加工塩化ビニル系樹脂成形体が得られる。さらに本発明の塩化ビニル系樹脂組成物によれば、成形加工時の流動性が良好で且つ強度物性の低下がない、継手やバルブ製品等の射出塩化ビニル系樹脂成形体が得られる。さらにまた本発明の塩化ビニル系樹脂組成物によれば、多種多量の強化剤や添加剤を配合することなく、高衝撃強度および高破壊韌性強度を有するパイプ等の押出硬質塩化ビニル系樹脂成形体が得られる。

発明を実施するための最良の形態

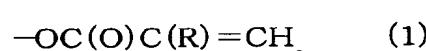
- [0009] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物であり、該組成物を各種成形体に成形加工する方法としては特に限定ではなく、例えばカレンダー加工法、射出成形法、押出加工法、プロー成形法、プレス成形法、真空成形法等の、通常の塩化ビニル系樹脂の成形加工法が挙げられる。本発明において、これら各種成形加工に用いられる塩化ビニル系樹脂の平均重合度または平均分子量は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に限定されず、通常製造および使用される塩化ビニル系樹脂と同様に、JIS K 7367-2に従って測定したK値が50—95の範囲である。ここで、塩化ビニル系樹脂を用いるカレンダー加工とは、加熱ロールに樹脂組成物等を投入して溶融混練および圧延し、シート状にて冷却固化する成形加工方法のことであり、用いる塩化ビニル系樹脂としては、JIS K 7367-2に従って測定したK値が58—68の範囲の平均重合度を有することが好適である。また、塩化ビニル系樹脂を用いる射出成形加工法とは、樹脂組成物等をスクリューによって加熱シリンダー内へ送り込み、シリンダーの熱とスクリューによる剪断で該組成物等を加熱溶融して流動化させ、該溶融樹脂組成物等を金型内に射出注入し、冷却固化して成形体を得る成形加工法のことであり、用いる塩化ビニル系樹脂としては、JIS K 7367-2に従って測定したK値が55—61の範囲の平均重合度を有することが好適である。さらに、塩化ビニル系樹脂を用いる押出加工法とは、樹脂組成物等をスクリューによって加熱シリンダー内へ送り込み、シリンダーの熱とスクリューによる剪断で該組成物等を加熱溶融して流動化させ、先端のダイを通過させて賦形し、これを水等で冷却固化させて成形体を得る成形加工法のことであり、用いる塩化ビニル系樹脂としては、JIS K 7367-2に従って測定したK値が60—73の範囲の平均重合度を有することが好適である。また平均粒径としては、いずれの成形加工法においても特に限定されないが、通常50—300 μm の範囲である。
- [0010] なお、「塩化ビニル系共重合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加する」とは、両樹脂を

各々重合したのち混ぜ合わせることを指し、その方法としては、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はなく、重合後のラテックス状および／またはスラリー状のものを混ぜ合わせる方法、ラテックスおよび／またはスラリーを乾燥して得られた粉粒体を混ぜ合わせる方法、ラテックス状またはスラリー状のものと粉粒体とを混ぜ合わせる方法、等が挙げられる。

[0011] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するビニル系モノマーとしては特に限定ではなく、例えば塩化ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、酢酸ビニルモノマーまたはこれらの混合物、または、この他にこれらと共に重合可能で、好ましくは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマー、例えばエチレン、プロピレンなどの α -オレフィン類から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用しても良い。2種以上の混合物を使用する場合は、ビニル系モノマー全体に占める塩化ビニルモノマーの含有率を50重量%以上、特に70重量%以上とすることが好ましい。中でも得られる共重合樹脂の物性等から、塩化ビニルモノマーあるいは塩化ビニリデンモノマーのいずれか1種のみを使用することが好ましく、塩化ビニルモノマーを使用することがさらに好ましい。

[0012] 一般にマクロモノマーとは、重合体の末端に反応性の官能基を有するオリゴマー分子である。本発明で使用される二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、反応性官能基として、アリル基、ビニルシリル基、ビニルエーテル基、ジシクロペントジエニル基、下記一般式(1)から選ばれる重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有する、ラジカル重合によって製造されたものである。

特に、ビニル系モノマーとの反応性が良好なことから、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基が、下記一般式(1)：



で表される基が好ましい。

[0013] 式中、Rの具体例としては特に限定されず、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃(nは2~19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CNの中から選ばれる基が好ましく、さらに好ましくは-H、-CH₃である。

- [0014] 本発明で使用されるマクロモノマーの主鎖である、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体は、ラジカル重合によって製造される。ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを使用して、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。
- [0015] 「一般的なラジカル重合法」は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使用する必要がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。
- [0016] 「制御ラジカル重合法」は、さらに、特定の官能基を有する連鎖移動剤を使用して重合を行うことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。
- [0017] 「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対して特定の官能基を有する連鎖移動剤を必要とする。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。
- [0018] これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、本件出願人自身の発明に係る国際公開WO99/65963号公報に記載されるように、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い、例えば、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比(Mw/Mn)が1.1～1.5程度の重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。
- [0019] 従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明において、上記の如き特定の官能基を有するビニル

系重合体の製造方法としてはより好ましい重合法である。

- [0020] 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁等が挙げられる。
- [0021] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーの製法として、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利用され、さらに制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。
- [0022] また本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーの主鎖が有する、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体としては特に制約はなく、該重合体を構成する二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーとしては、各種のものを使用することができる。例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメタキシシラ

ン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー;スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩等のスチレン系モノマー;パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー;ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニルモノマー;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル;フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル;マレイミド、メチルマレイミド、エルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー;アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類;エチレン、プロピレン等のアルケン類;ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類;塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を共重合させても構わない。中でも生成物の物性等から、スチレン系モノマーあるいは(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくはアクリル酸エステルモノマーあるいはメタクリル酸エステルモノマーであり、さらに好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、最も好ましくはアクリル酸ブチルである。本発明においてはこれらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合させたものを用いても良く、その際はこれらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。ここで、例えば「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸あるいはメタクリル酸を意味するものである。

- [0023] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成するマクロモノマーは、これら二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有し、さらに反応性官能基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有することを特徴とする。
- [0024] さらに、本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂を構成する、ビニル系モノマーと共重合可能なマクロモノマーは1種のみを用いてもよく、構成するエチレン性不飽和モノマーが異なるマクロモノマーを2種以上併用してもよい。
- [0025] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂全体に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、3~50重量%であることが好ましい。二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率が3~50重量%の範囲であれば、共重合反応が安定である上に、得られる塩化ビニル系共重合樹脂が粉粒体になり、取り扱いが容易になると同時に加工方法の自由度を増すという効果が期待できる。また得られる塩化ビニル系共重合樹脂を用いることにより、成形体の軟化温度および機械的強度物性を低下させることなく、溶融流動特性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物が得られる。特に、本発明の塩化ビニル系共重合樹脂組成物からカレンダー加工、射出成形、硬質押出加工の各成形加工法により成形体を得る場合、使用される塩化ビニル系共重合樹脂全体に占めるマクロモノマー成分の分率は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、5~50重量%であることが好ましい。マクロモノマー成分の分率が5~50重量%の範囲であれば、得られる塩化ビニル系共重合樹脂を用いることにより、エアーマークとフローマークが共に抑制されたカレンダー加工塩化ビニル系樹脂成形体が得られ、また、成形加工時の流動性が良好で且つ強度物性の低下がない、継手やバルブ製品等の射出塩化ビニル系樹脂成形体が得られ、さらにまた、多種多量の強化剤や添加剤を配合することなく、高衝撃強度および高破壊靭性強度を有するパイプ等の押出硬質塩化ビニル系樹脂成形体が得られる。
- [0026] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂の平均重合度または平均分子量は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に限定されず、通常製造および使用される

塩化ビニル系樹脂と同様に、JIS K 7367-2に従って測定したK値が50～95の範囲である。また、平均粒径としては特に限定されないが、通常0.01～500μmの範囲であり、好ましくは0.1～300μmの範囲であり、さらに好ましくは、50～300μmの範囲である。平均粒径が50～300μmの範囲であれば、要求される各種品質特性にバランスがとれた素材を提供することができる。

- [0027] 本発明においては、ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を塩化ビニル系樹脂に添加して用いるが、塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、該塩化ビニル系共重合樹脂中の該マクロモノマー成分の含量は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、0.1～5重量部以下の範囲となるように、該塩化ビニル系共重合樹脂を添加することが好ましい。塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、該塩化ビニル系共重合樹脂中の該マクロモノマー成分の含量が0.1～5重量部の範囲であれば、要求される各種品質特性にバランスの取れた素材を提供することができる。中でも、本発明の塩化ビニル系共重合樹脂を射出成形用途に適用する場合、塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、該塩化ビニル系共重合樹脂中の該マクロモノマー成分の含量は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、0.1～1重量部の範囲となるように、該塩化ビニル系共重合樹脂を添加することが好ましい。塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、該塩化ビニル系共重合樹脂中の該マクロモノマー成分の含量が0.1～1重量部の範囲であれば、成形加工時の流動性と成形体の強度物性にバランスの取れた素材を提供することができる。
- [0028] 本発明で使用される塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性から水性媒体中での共重合が好ましく、そのような重合方法としては、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられる。中でも、平均粒径が50～300μmの範囲の塩化ビニル系共重合樹脂を得るために懸濁重合法が好ましい。このような製造方法によれば、該塩化ビニル系共重合樹脂はラテックス状あるいはスラリー状で得られるが、これを乾燥して粉粒体の塩化ビニル系共重合樹脂を得る方法としては特に制約はなく、例えば、ラテック

スをスプレー乾燥法により乾燥する方法、スラリーを脱水したのち流動乾燥法により乾燥する方法、スラリーを脱水したのち静置乾燥法により乾燥する方法、等が挙げられる。

- [0029] 本発明においては、ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加して用いるが、該塩化ビニル系樹脂を構成するモノマーは塩化ビニルモノマーを主成分とするモノマーであり、具体的には、塩化ビニルモノマー単独、または塩化ビニルモノマーを50重量%以上、特に70重量%以上含有する、塩化ビニルモノマーと共に重合可能で、好ましくは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマーと塩化ビニルモノマーとの混合物である。塩化ビニルモノマーと共に重合可能なモノマーとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブチルビニルエーテル等の α -オレフィン類；1-クロロプロピレン、2-クロロブチレン等のクロル化オレフィン類；(メタ)アクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン等が挙げられ、これらは単独で用いることも、2種以上組み合わせて用いることも可能である。
- [0030] 本発明で使用される塩化ビニル系樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性から水性媒体中での重合が好ましく、そのような重合方法としては、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられる。中でも、例えばカレンダー成形法、押出成形法、射出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法等の、通常の塩化ビニル系樹脂の成形加工法に用いられる塩化ビニル系樹脂と同様に、懸濁重合法により製造されることが好ましい。このような製造方法によれば、該塩化ビニル系樹脂はラテックス状あるいはスラリー状で得られるが、これを乾燥して粉粒体の塩化ビニル系樹脂を得る方法としては特に制約はなく、例えば、ラテックスをスプレー乾燥法により乾燥する方法、スラリーを脱水したのち流動乾燥法により乾燥する方法、スラリーを脱水したのち静置乾燥法により乾燥する方法、等が挙げられる。
- [0031] ここで、塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中

の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量は、下記計算式(2)により算出される。

$$[0032] \quad Z = X \times Y \div 100 \quad (2)$$

Z: 塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、塩化ビニル系共重合樹脂中の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の含量(重量部)

X: 塩化ビニル系共重合樹脂に占める、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー成分の分率(重量%)

Y: 塩化ビニル系樹脂100重量部に対する、塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部)

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、塩化ビニル系樹脂、およびビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を必須成分とし、必要に応じ熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料、可塑剤等を、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。

[0033] 热安定剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような熱安定剤としては、例えばジメチル錫メルカプト、ジブチル錫メルカプト、ジオクチル錫メルカプト、ジブチル錫マレート、ジブチル錫マレートポリマー、ジオクチル錫マレート、ジオクチル錫マレートポリマー、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ラウレートポリマー等の有機錫系熱安定剤;ステアリン酸鉛、二塩基性亜磷酸鉛、三塩基性硫酸鉛等の鉛系熱安定剤;カルシウム-亜鉛系熱安定剤;バリウム-亜鉛系熱安定剤;カドミウム-バリウム系熱安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、5重量部以下の範囲である。

[0034] また滑剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような滑剤としては、例えばパラフィンワックス系滑剤、ポリオレフ

インワックス系滑剤、ステアリン酸系滑剤、アルコール系滑剤、エステル系滑剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、3重量部以下の範囲である。

- [0035] さらに安定化助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような安定化助剤としては、例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化テトラヒドロフタレート、エポキシ化ポリブタジエン、磷酸エステル等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、3重量部以下の範囲である。
- [0036] また加工助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような加工助剤としては、例えばアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸-n-ブチル共重合体等のアクリル系加工助剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、10重量部以下の範囲である。
- [0037] さらに充填剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、カオリングレー、石膏、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、硼砂等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、1000重量部以下の範囲である。
- [0038] また酸化防止剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような酸化防止剤としては、例えばフェノール系抗酸化剤

等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、5重量部以下の範囲である。

[0039] さらに光安定剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような光安定剤としては、例えばサリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤;ヒンダードアミン系の光安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、5重量部以下の範囲である。

[0040] また顔料としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような顔料としては、例えばアゾ系、フタロシアニン系、スレン系、染料レーキ系等の有機顔料;酸化物系、クロム酸モリブデン系、硫化物・セレン化物系、フェロシアン化物系等の無機顔料等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、5重量部以下の範囲である。

[0041] さらに可塑剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような可塑剤としては、例えばジー2-エチルヘキシルフタレート、ジーn-オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤;トリクレジルfosフェート、トリキシリルfosフェート、トリフェニルfosフェート等のリン酸エステル系可塑剤;ジー2-エチルヘキシルアジペート、ジー2-エチルヘキシルセバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲であれば良いが、使用する場合には、好ましくは塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、100重量部以下の範囲である。

[0042] その他、本発明の目的を損なわない範囲の難燃剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤等も必要に応じて制限なしに配合することができ、その使用量も特に限定されず、本

発明の目的を損なわない範囲であれば良い。

- [0043] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法には特に限定はなく、塩化ビニル系共重合樹脂および塩化ビニル系樹脂を所定量配合し、要すれば使用される各種添加剤(熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料、可塑剤、さらには難燃剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤等)を配合したものと、例えばリボンブレンダー、スーパーミキサー、タンブラーーミキサー、バンパリーミキサー、ヘンシェルミキサー、ミキシングロール等の混合機および／または混合混練機等を用いて、ホットブレンドまたはコールドブレンド等の常法によって均一に混合または混合混練するなどの方法で製造すれば良い。その際の配合順序等に特に限定はなく、本発明の目的を損なわない範囲の技術を任意に用いることができる。例えば塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、および各種添加剤を一括して配合する方法、液状の添加剤を均一に配合する目的で先に塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、および粉粒体の各種添加剤を配合したのち液状添加剤を配合する方法または先に塩化ビニル系樹脂および塩化ビニル系共重合樹脂を配合したのち液状添加剤を配合し、最後に粉粒体の各種添加剤を配合する方法、さらに、まず塩化ビニル系樹脂および各種添加剤を配合し、次いで塩化ビニル系共重合樹脂を配合する方法、等を用いることができる。

- [0044] このようにして製造された本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、そのまま各種成形加工に供しても良いし、さらにコニーダー、押出機、ペレタイザー等の混練機および／または混練造粒機等を用いて混練または混練造粒したのち、各種成形加工に供しても良い。

実施例

- [0045] 次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。ここで、特に断りのない限り、実施例中の「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。

- [0046] <二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの製造>

二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマ

クロモノマーの製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

[0047] (製造例1)

還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr(5. 54g)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(73. 8ml)を加え、オイルバス中70°Cで30分間攪拌した。これにアクリル酸-n-ブチル(132g)、2-ブロモプロピオン酸メチル(7. 2ml)、ペンタメチルジエチレントリアミン(4. 69ml)を加え、反応を開始した。70°Cで加熱攪拌しながら、アクリル酸-n-ブチル(528g)を90分かけて連続的に滴下し、さらに80分間加熱攪拌した。

[0048] 反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通したのち、揮発分を減圧留去することにより、片末端Br基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。

[0049] フラスコに、メタノール(800ml)を仕込み、0°Cに冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム(130g)を数回に分けて加えた。この反応溶液を0°Cに保持して、アクリル酸(100g)のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0°Cから室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより、アクリル酸カリウム($\text{CH}_2=\text{CHC(O}_2\text{K)}$)を得た。

[0050] 還流管付き500mLフラスコに、得られた片末端Br基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)(150g)、アクリル酸カリウム(7. 45g)、ジメチルアセトアミド(150ml)を仕込み、70°Cで3時間加熱攪拌した。反応混合物よりジメチルアセトアミドを留去し、トルエンに溶解させ、活性アルミナカラムを通したのち、トルエンを留去することにより片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを得た。

[0051] <ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂の製造>

ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂の製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

[0052] (製造例A) マクロモノマー成分の分率が3%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち塩化ビニルモノマー97部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー3部を仕込んだのち、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を30°Cまで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で5分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20°C以下まで冷却したのち、鹼化度約80モル%、平均重合度約2000の部分鹼化ポリ酢酸ビニル0.1部、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト0.0216部、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)ペークオキサイド0.024部を仕込んだのち60°Cの温水150部を仕込み、重合温度66.5°Cで約6時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合機を冷却し、スラリーを払い出した。得られたスラリーを脱水して熱風乾燥機にて55°Cで24時間乾燥し、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Aを白色粉末として得た。

[0053] (製造例B) マクロモノマー成分の分率が5%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

製造例Aにおいて、塩化ビニルモノマー95部および製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー5部を仕込んだこと以外は、製造例Aと同様にして、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを白色粉末として得た。

[0054] (製造例C) マクロモノマー成分の分率が20%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

製造例Aにおいて、塩化ビニルモノマー80部および製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー20部を仕込んだこと以外は、製造例Aと同様にして、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを白色粉末として得た。

[0055] (製造例D) マクロモノマー成分の分率が50%である塩化ビニル系共重合樹脂の製造

製造例Aにおいて、塩化ビニルモノマー50部および製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー50部を仕込んだこと以外は、製造例A

と同様にして、塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを白色粉末として得た。

[0056] (実施例1)

一般用ポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS1001:株式会社カネカ製、塩化ビニル単独重合樹脂、K値68)100部に対し、有機錫系熱安定剤(TVS #8831:日東化成株式会社製、ジオクチル錫メルカプト)2部、二塩基酸エステル系滑剤(Loxiol G-60:コグニスジャパン株式会社製)0.3部、モンタン酸部分鹼化エステル系滑剤(Wax-OP:ヘキストジャパン株式会社製)0.3部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110°Cになるまで混合し、その後50°C以下まで冷却したものに、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合して塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を日本ロール製造株式会社製HOS-2103型8インチロール(外径約20cm)を用いて、前ロール20rpm、後ロール18rpm、180°C、5分間ロールの条件で、厚さ約1mmのロールシートを作製した。得られたロールシートを二分し、一方は約3mm角に細断して溶融流動特性の評価に供した。また他方は所定の大きさに切り分けたのち数十枚重ね合わせ、株式会社神藤金属工業所製シンドー式SF型油圧プレス機を用いて185°C、圧力5MPaで約10分間プレスして厚さ5mmのテストプレートを作製し、次いで切削加工にて軟化温度評価用、機械的強度物性の一つとしての耐衝撃強度および引張強度評価用の各テストサンプルを作り、各々測定に供した。

ここで、溶融流動特性、軟化温度、耐衝撃強度および引張強度の評価方法は下記の通りである。

(イ)溶融流動特性

JIS K7210附属書Cに規定の熱可塑性樹脂の流れ試験方法に準じ、株式会社島津製作所製高化式フローテスタCFT-500C形を用いて、試験温度180°C、ダイ長さ1mm、ダイ直径1mm、試験荷重9.8×102Nの条件で1秒間当たりの樹脂の流れ値(以下これを高化式B法フロー値と略す。単位はml/s×10⁻²)を求めて評価した。

(ロ)軟化温度

JIS K7206に規定のビカット軟化温度試験方法に準じ、縦20mm、横20mm、厚み3mmの試験片を、室温23°Cおよび相対湿度50%の恒温恒湿室中に88時間静置したものを用いて、試験開始温度40°C、昇温速度50°C/h、試験荷重50Nの条件でビカット軟化温度(以下Vicat軟化温度と記す。単位は°C。)を求めて評価した。

(ハ)耐衝撃強度

JIS K7110に規定のアイゾット衝撃強さ試験方法に準じ、タイプ1の試験片に切削加工でタイプAのノッチを付けた試験片を用いて、23°Cおよび0°Cにおけるアイゾット衝撃強さ(以下Izod衝撃強さと記す。単位はkJ/m²)を求めて評価した。なお23°Cでの測定の際は、室温23°Cおよび相対湿度50%の恒温恒湿室中に48時間静置した試験片を用いた。また0°Cでの測定の際は、室温23°Cおよび相対湿度50%の恒温恒湿室中に48時間静置した試験片を、さらに0°Cに調整した液槽に5分間浸漬したもの用い、液槽から取り出したのち5秒以内に衝撃を与えた。

(二)引張強度

JIS K7162に規定の引張試験方法に準じ、1A型試験片を室温23°Cおよび相対湿度50%の恒温恒湿室中に48時間静置したものを用いて、試験速度10mm/minで23°Cにおける抗張力(以下 σ_y と記す。単位はMPa。)を求めて評価した。結果を表1に示す。

- [0057] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準とした(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。
- [0058] (実施例2)

実施例1において、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Aで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Aを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり10部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様にロール/プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。
- [0059] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.3部のものである。

[0060] (実施例3)

実施例1において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.5部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。

[0061] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0062] (実施例4)

実施例3において、塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり5部配合すること以外は、実施例3と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例3と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。

[0063] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が1部のものである。

[0064] (実施例5)

実施例1において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.2部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。

[0065] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0066] (実施例6)

実施例5において、塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂

Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり10部配合すること以外は、実施例5と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例5と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。

[0067] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が5部のものである。

[0068] (比較例1)

実施例1において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを配合しないこと以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。高化式B法フロー値、Izod衝撃強さおよび σ_y がいずれも実施例1～6より低く、好ましくない。

[0069] (比較例2)

比較例1において、さらに可塑剤としてジ-2-エチルヘキシルフタレート(製品名DOP、株式会社ジェイ・プラス製、以下DOPと略す)を10部配合すること以外は比較例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例1と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y がいずれも比較例1より低く、好ましくない。

[0070] (比較例3)

比較例1において、さらにメタクリル酸メチル系加工助剤(メタブレンP-551A:三菱レイヨン株式会社製)を2部配合すること以外は比較例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例1と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y がいずれも比較例1より低く、好ましくない。

[0071] (比較例4)

比較例1において、さらに衝撃強化剤(メタブレンC-323A:三菱レイヨン株式会社製、MBS樹脂)を3部配合すること以外は比較例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例1と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。高化式B法フロー値、Vicat軟化温度 σ_y がいずれも比較例1以下であり、向上効果は不充分である。

[0072] (比較例5)

実施例2において、製造例Aで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Aを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり1部配合すること以外は、実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。評価した特性値はいずれも比較例1以下であり、向上効果は不充分である。

[0073] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.03部のものである。

[0074] (比較例6)

実施例5において、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり20部配合すること以外は、実施例5と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例5と同様にロール／プレス加工して、高化式B法フロー値、Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。Vicat軟化温度、Izod衝撃強さおよび σ_y がいずれも比較例1より低く、好ましくない。

[0075] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が10部のものである。

[0076] [表1]

	塩化ビニル系共重合樹脂全体に占めるマクロモノマー成分の分率(重量%) : X	塩化ビニル系樹脂 100重量部当たり 塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部) : Y	塩化ビニル系樹脂 100重量部を基準としたマクロモノマー成分の含量(重量部) : Z ¹⁾	塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、熱安定剤、滑剤以外の添加剤の種類と部数	高化式B法プローブ値 ×10 ⁻²		Vicat軟化温度(℃)	Izod衝撃強さ(kJ/m ²)		σ_y (MPa)
					0°C	23°C		0°C	23°C	
実施例	1 5	2	0. 1	なし	2. 5	8. 0	2	3. 3	6. 3	4. 8. 2
	2 3	1 0	0. 3	なし	3. 3	8. 0	0	3. 5	6. 8	4. 9. 3
	3 2 0	0. 5	0. 1	なし	2. 8	8. 0	2	3. 2	6. 0	4. 7. 8
	4 2 0	5	1	なし	4. 0	7. 9	8	3. 8	7. 3	4. 9. 7
	5 5 0	0. 2	0. 1	なし	3. 0	8. 0	2	3. 2	6. 0	4. 8. 0
	6 5 0	1 0	5	なし	5. 4	7. 9	2	4. 0	7. 5	5. 0. 1
比較例	1 -	0	0	なし	0. 6	8. 0	0	3. 0	4. 7	4. 6. 0
	2 -	0	0	DOP 10重量部	7. 6	6. 6	2	3. 5	5. 0	3. 8. 9
	3 -	0	0	加工助剤 ²⁾ 2重量部	1. 0	8. 0	2	2. 5	3. 8	4. 1. 8
	4 -	0	0	MBS樹脂 3重量部	0. 7	8. 0	5	7. 5	9. 8	4. 3. 5
	5 3	1	0. 0 3	なし	0. 6	7. 8	0	2. 9	4. 6	4. 5. 9
	6 5 0	2 0	1 0	なし	10. 2	7. 3	6	3. 0	3. 7	4. 2. 3

* 1) 塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-コ-オーブチル) グラフト共重合樹脂を、ポリ塩化ビニル樹脂に添加して用いた場合に、下記式により算出される値。

$$Z = X \times Y \div 100$$

Z : 塩化ビニル系樹脂 10 重量部を基準とした、マクロモノマー成分の含量 (重量部)

X : 塩化ビニル系共重合樹脂全體に占めるマクロモノマー成分の分率 (重量%)

Y : 塩化ビニル系樹脂 10 重量部に対する、塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数 (重量部)

* 2) 加工助剤：メタクリル酸メチル系加工助剤

[0077] (実施例7)

一般用ポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS1008:株式会社カネカ製、塩化ビニル単独重合樹脂、K値60)100部に対し、有機錫系熱安定剤(T-17MOK:共同薬品株式会社製、オクチル錫メルカプト)1.2部、高分子複合エステル系滑剤(Loxiol G-74:コグニスジャパン株式会社製)1.6部、ポリオールエステル系滑剤(Loxiol G-16:コグニスジャパン株式会社製)0.9部、衝撃強化剤(カネエースB-51:株式会社カネカ製、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体、以下MBS樹脂と略す)10部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110°Cになるまで混合し、その後50°C以下まで冷却したのに、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合して塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を日本ロール製造株式会社製HOS-2103型8インチロール(外径約20cm)を用いて、前ロール15rpm、後ロール16rpm、180°C、3分間ロールの条件で、厚さ約1.0mm、幅30cmのロールシートを作製した。このロールシートを目視観察し、エアーマークを以下の基準に従って5段階で評価した。

[0078] 5:エアーマークが全く見られない

4:エアーマークが殆ど見られない

3:エアーマークは見られるが実用上問題ない

2:エアーマークが発生して実用上問題がある

1:エアーマークの発生が著しく、シート表面性が劣る

結果を表2に示す。

[0079] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0080] また、一般用ポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS1008:株式会社カネカ製、塩化ビニル単独重合樹脂、K値60)100部に対し、有機錫系熱安定剤(MARK 17M:クロンプトン株式会社製、オクチル錫メルカプト)1部、特殊エステル系滑剤(Loxiol G-70S:コグニスジャパン株式会社製)0.3部、ポリオールエステル系滑剤(Loxiol G-16:コグニスジャパン株式会社製)0.4部、衝撃強化剤(カネエースB-521:株

式会社カネカ製、MBS樹脂)6部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110°Cになるまで混合し、その後50°C以下まで冷却したのに、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合して塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を日本ロール製造株式会社製HOS-2103型8インチロール(外径約20cm)を用いて、前ロール17rpm、後ロール16rpm、200°C、3分間ロールの条件で、厚さ約0.5mm、幅35cmのロールシートを作製した。このロールシートを目視観察し、フローマークを以下の基準に従って5段階で評価した。

- [0081] 5:フローマークが全く見られない
- 4:フローマークが殆ど見られない
- 3:フローマークは見られるが実用上問題ない
- 2:フローマークが発生して実用上問題がある
- 1:フローマークの発生が著しく、シート表面性が劣る

結果を表2に示す。

- [0082] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0083] (実施例8)

実施例7において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.5部配合すること以外は、実施例7と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例7と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。

- [0084] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0085] (実施例9)

実施例8において、塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり5部配合すること以外は、実施例8と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例8と同様にロールしてエアーマー

クおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。

[0086] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が1部のものである。

[0087] (実施例10)

実施例7において、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Dで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.2部配合すること以外は、実施例7と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例7と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。

[0088] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0089] (実施例11)

実施例10において、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり10部配合すること以外は、実施例10と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例10と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。

[0090] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が5部のものである。

[0091] (比較例7)

実施例7において、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを配合しないこと以外は、実施例7と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例1と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。エアーマークおよびフローマークが共に実施例7～11よりも劣り、好ましくない。

[0092] (比較例8)

比較例7において、さらにメタクリル酸メチル系加工助剤(メタブレンP-551A: 三井レイヨン株式会社製)を2部配合すること以外は比較例7と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例7と同様にロールしてエアーマークおよびフロ

ーマークを評価した。結果を表2に示す。フローマークが実施例7ー11よりも劣り、向上効果は不充分である。

[0093] (比較例9)

比較例7において、さらに可塑剤としてジー2-エチルヘキシルフタレート(製品名DOP、株式会社ジェイ・プラス製、以下DOPと略す)を10部配合すること以外は比較例7と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例7と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。フローマークが実施例7ー11よりも劣り、向上効果は不充分である。

[0094] (比較例10)

実施例7において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり1部配合すること以外は、実施例7と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例7と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。エアーマークが実施例7ー11よりも劣り、向上効果は不充分である。

[0095] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.05部のものである。

[0096] (比較例11)

実施例8において、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.1部配合すること以外は、実施例8と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例2と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。エアーマークおよびフローマークが共に実施例7ー11よりも劣り、好ましくない。

[0097] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.02部のものである。

[0098] (比較例12)

実施例8において、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり30部配合すること以外は、実施例8と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例8と同様にロ

ールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。エアーマークおよびフローマークが共に実施例7～11よりも劣り、好ましくない。

[0099] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が6部のものである。

[0100] (比較例13)

実施例10において、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.1部配合すること以外は、実施例10と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例10と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。フローマークが実施例7～11よりも劣り、向上効果は不充分である。

[0101] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.05部のものである。

[0102] (比較例14)

実施例10において、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり20部配合すること以外は、実施例10と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例10と同様にロールしてエアーマークおよびフローマークを評価した。結果を表2に示す。エアーマークおよびフローマークが共に実施例7～11よりも劣り、好ましくない。

[0103] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が10部のものである。

[0104] [表2]

		塩化ビニル系共重合樹脂全体に占めるマクロモノマー成分の分率(重量%) : X	塩化ビニル系共重合樹脂の使用部数(重量部) : Y	塩化ビニル系重合樹脂を基準としたマクロモノマー成分の含量(重量部) : Z*	塗装部を塗装したマクロモノマー成分の含有量(重量部) : Z**	加工助剤 添加部数(重量部)*2	可塑剤 添加部数(重量部)*3	エアーマーク*4	フローマーク*4
実施例	7	5	2	0.1	0	0	0	5	4
	8	20	0.5	0.1	0	0	0	5	5
	9	20	5	1	0	0	0	4	5
	10	50	0.2	0.1	0	0	0	5	5
	11	50	10	5	0	0	0	3	3
	7	-	0	0	0	0	0	1	1
	8	-	0	0	2	0	4	2	2
	9	-	0	0	0	10	3	2	2
比較例	10	5	1	0.05	0	0	0	2	3
	11	20	0.1	0.02	0	0	0	2	2
	12	20	30	6	0	0	2	1	1
	13	50	0.1	0.05	0	0	3	2	2
	14	50	20	10	0	0	2	1	1

*1) 増化ビニル-*n*-ブチル(アクリル酸-*n*-ブチル)ラジカル共重合樹脂を、ボリカーボネート樹脂に添加して用いた場合に「脱式」により算出される値。

マクロモニマーからの金属化ビニル系樹脂の電気的性質

V：株式会社セイコーエレクトロニクス、N：株式会社日立

△：盤面に二ヶ所共重合部位を主軸に右モード一筋が左方挙上

：塩化ビニル系高分子の物理的性質

塑料加工助剂

*3/ 司鑑用 : DOI

四庫全書

05.アーティクル全文

4：エアーマークが政治ど見られなか

マサニルノアラシ

3 : 土) 三ツ子は見守るが美用正解とい

2：エアーマークが発生して実用上障

：エアーマークの発生が著しく、シート表面性が劣る

卷之三

[0105] (実施例12)

一般用ポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS1007:株式会社カネカ製、塩化ビニル単独重合樹脂、K値57)100部に対し、有機錫系熱安定剤(TVS #8831:日東化成株式会社製、ジオクチル錫メルカプト)2.0部、酸化ポリエチレン系滑剤(ACPE629A:アライドケミカル株式会社製)0.2部、二塩基酸エステル系滑剤(Loxiol G-60:コグニスジャパン株式会社製)0.5部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110°Cになるまで混合し、その後50°C以下まで冷却したのに、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。該組成物を単軸押出機(田辺プラスチックス機会株式会社製VS50m/m押出機FH50-239)に供給し、吐出ストランドをペレタイザー(いすゞ化工機株式会社製プラスチックス用加工機械SCF-100)にてペレット化した。該ペレットを射出成形機(FANUC社製AUTOSHOT T Series 75D)に供給してスパイラルフローを評価した。結果を表3に示す。スパイラルフロー長さが長いほど成形加工時の流動性が良好である。

- [0106] 次いで同射出成形機にて耐衝撃強度(Izod衝撃強さ)評価用短冊および引張強度(σ_y)評価用ダンベルを成形し、評価に供した。結果を表3に示す。
- [0107] なお、ペレット化、スパイラルフロー評価、短冊およびダンベル成形、の各条件は以下の通りに設定した。

<ペレット化条件>

スクリュー回転数 : 30rpm

シリンダー温度

シリンダー1 : 150°C

シリンダー2 : 170°C

シリンダー3 : 180°C

注:シリンダー番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ち

スクリュー先端に向かって、1、2、3の順で番号を付した。

- [0108] ヘッド温度

ダイ1 : 190°C

ダイ2 : 190°C

注:ダイ番号は、スクリュー先端から押出方向に向かって1、2の順で番号を付した。

<スパイラルフロー評価>

射出ユニット温度

ユニット1 : 170°C

ユニット2 : 180°C

ユニット3 : 190°C

注:ユニット番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ち
スクリュー先端に向かって、1、2、3の順で番号を付した。

[0109] ノズル温度 : 190°C

金型温度 : 40°C

射出速度 : 50mm/s

保圧 : 1300kg/cm²

保圧保持時間 : 3sec

射出・保圧切替位置: 2mm

最大射出圧力 : 1300kg/cm²

最大射出時間 : 3sec

最大保圧速度 : 5mm/s

背圧 : 100kg/cm²

スクリュー回転数 : 50rpm

冷却時間 : 20sec

<短冊およびダンベル成形>

射出ユニット温度

ユニット1 : 170°C

ユニット2 : 180°C

ユニット3 : 190°C

注:ユニット番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ち
スクリュー先端に向かって、1、2、3の順で番号を付した。

[0110] ノズル温度 : 190°C

金型温度 : 40°C
 射出速度 : 20mm/s
 保圧 : 800kg/cm²
 保圧保持時間 : 5sec
 射出・保圧切替位置: 5mm
 最大射出圧力 : 1500kg/cm²
 最大射出時間 : 5sec
 最大保圧速度 : 5mm/s
 背圧 : 100kg/cm²
 スクリュー回転数 : 50rpm
 冷却時間 : 20sec

なお、該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0111] (実施例13)

実施例12において、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Cで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.5部配合すること以外は、実施例12と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例12と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。

[0112] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0113] (実施例14)

実施例13において、塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり5部配合すること以外は、実施例13と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例13と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。

[0114] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチ

ル)マクロモノマー成分の含量が1部のものである。

[0115] (実施例15)

実施例12において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.2部配合すること以外は、実施例12と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例12と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。

[0116] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0117] (実施例16)

実施例15において、塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合すること以外は、実施例15と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例15と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。

[0118] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が1部のものである。

[0119] (比較例15)

実施例12において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを配合しないこと以外は、実施例12と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例12と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y の値がいずれも実施例12～16より低く、好ましくない。

[0120] (比較例16)

比較例15において、さらに衝撃強化剤(メタブレンC-323A:三菱レイヨン株式会社製、MBS樹脂)を3部配合すること以外は比較例15と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例15と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。スパイラルフロー長さおよ

び σ_y の値がいずれも実施例12～16より低く、向上効果は不充分である。

[0121] (比較例17)

比較例16において、衝撃強化剤の代わりにCPE(株式会社ダイソーチ、ダイソーラックH-135)を3部配合すること以外は比較例16と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例16と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。スパイラルフロー長さおよび σ_y の値がいずれも実施例12～16より低く、向上効果は不充分である。

[0122] (比較例18)

比較例16において、衝撃強化剤の代わりに可塑剤としてジー-2-エチルヘキシルフタレート(製品名DOP、株式会社ジェイ・プラス製、以下DOPと略す)を5部配合すること以外は比較例16と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例16と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表1に示す。Izod衝撃強さおよび σ_y の値がいずれも実施例12～16より低く、向上効果は不充分である。

[0123] (比較例19)

比較例16において、衝撃強化剤の代わりにメタクリル酸メチル系加工助剤(メタブレンP-551A:三菱レイヨン株式会社製)を1部配合すること以外は比較例16と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例16と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。スパイラルフロー長さおよび σ_y の値がいずれも実施例12～16より低く、向上効果は不充分である。

[0124] (比較例20)

実施例12において、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり1部配合すること以外は、実施例12と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例12と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y の値がいずれも実施例12～16より低く、比較例15とほぼ同等であり、向上効果は不充分である。

[0125] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.05部のものである。

[0126] (比較例21)

実施例15において、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり3部配合すること以外は、実施例15と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例15と同様の方法を用いて、スパイラルフロー長さ、Izod衝撃強さおよび σ_y を評価した。結果を表3に示す。Izod衝撃強さおよび σ_y の値がいずれも実施例12～16よりも低く、向上効果は不充分である。

[0127] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が1.5部のものである。

[0128] [表3]

	塩化ビニル系共重合樹脂全體に占めるマクロモノマー成分の分率(重量%)：X	塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対する塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部)：Y	塗化ビニル系樹脂 100 重量部を基準としたマクロモノマー成分の含量(重量部)：Z ¹⁾	塩化ビニル系樹脂、塗化ビニル系共重合樹脂、熱安定剤、滑剤以外の添加剤の種類と部数	スパイラルフローレンズ(mm)	Izod衝撃強さ(kJ/m ²)	σ_y (MPa)
実施例	1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.6 1.6 1.6 1.7 1.8 1.9 2.0	5 2.0 2.0 50 50 50 — — — — — — 50	2 0.5 5 0.2 2 0 0 0 0 0 0 3	0.1 0.1 1 0.1 1 0 0 0 0 0 0 1.5	なし なし なし なし なし なし なし なし なし なし なし なし	43.5 43.0 46.0 42.5 45.5 40.0 3.85 41.5 42.5 41.5 40.0 47.0	3.3 3.2 3.4 3.3 3.5 3.1 50.7 50.8 51.3 51.0 50.9 50.6 45.2
比較例	1.6 1.7 1.8 1.9 2.0 2.1	MBS樹脂 CPE DOP 加工助剤 ²⁾ 加工助剤 ²⁾ メタクリル酸メチル系加工助剤	3重量部 3重量部 5重量部 1重量部 1重量部 3重量部	3重量部 3重量部 5重量部 1重量部 1重量部 3重量部	3.85 5.0 4.7.8 3.1 4.8.1 3.1 4.0.0 3.3 4.6.0 3.2 50.0 45.2	Z = X × Y ÷ 100 Z : 塩化ビニル系樹脂 100 重量部を基準とした、マクロモノマー成分の含量(重量部) X : 塩化ビニル系共重合樹脂全体に占めるマクロモノマー成分の分率(重量%) Y : 塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対する、塗化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部)	* 1) 塩化ビニル／ポリ(アクリル酸- <i>n</i> -ブチル) グラフト共重合樹脂を、ポリ塗化ビニル樹脂に添加して用いた場合に、下記式により算出される値。 * 2) 加工助剤 : メタクリル酸メチル系加工助剤

[0129] (実施例17)

一般用ポリ塩化ビニル樹脂(カネビニールS1001:株式会社カネカ製、塩化ビニル単独重合樹脂、K値68)100部に対し、有機錫系熱安定剤(TM694:勝田化工株式会社製、メチル錫メルカプト)1.0部、特殊脂肪酸エステル系滑剤(リケスターSL-02:理研ビタミン株式会社製)0.5部、ポリエチレン系滑剤(ハイワックス220MP:三井化学株式会社製)0.3部、パラフィン系滑剤(H-155:日本精鑑株式会社製)0.2部、充填剤(白艶華CCR:白石工業株式会社製、炭酸カルシウム)3.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて樹脂温度が110°Cになるまで混合し、その後50°C以下まで冷却したものに、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり2部配合して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。該組成物をコニカル押出機(株式会社東芝製、TEC/55DV)に供給し、75φパイプ(内径75mm、肉厚5mm)を成形した。得られたパイプから試験片を切り出し、耐衝撃強度(Izod衝撃強さ)および破壊靭性強度(slope値)を評価した。結果を表4に示す。

- [0130] なお破壊靭性強度の測定方法は以下の通りである。すなわち、エス・ハシェミヒジエイ・ジー・ウィリアムズ(S. Hashemi and J. G. Williams)「ポリマー・エンジニアリング・アンド・サイエンティフィクス(Polymer Eng. and Sci.)」26, 760(1986)記載の「フラクチャー キャラクタリゼーション オブ タフ ポリマーズ ユージング ザ ジェイ メソッド(Fracture Characterization of Tough Polymers Using the J Method)」に準じて見かけのJcおよびslope値を求めて評価した。
- [0131] すなわち、サンプル厚みとクラック面積よりクラックの長さ Δa を求め、その時そのクラックにかけられたエネルギー(kJ/m²)と Δa をプロットすると直線が得られる。この直線の $\Delta a=0$ の時の値が見かけのJcと言われる値で、新たなクラックが生成し始めるのに必要なエネルギーを表わす。また、この直線の傾き(slope値)はクラックを押し進めるのに必要なエネルギーを表しており、共に破壊靭性を反映する値である。本実施例では特にslope値を用いて破壊靭性強度を評価した。slope値が大きくなるほどクラックを押し進めるのに大きなエネルギーが必要となり、従ってslope値が大きいほど破壊靭性強度が高いということになる。

[0132] なお、パイプ成形時の諸条件は以下のように設定した。

[0133] スクリュー回転数 : 15rpm

フィーダー回転数 : 10rpm

シリンドー温度

シリンドー1 : 180°C

シリンドー2 : 180°C

シリンドー3 : 175°C

シリンドー4 : 175°C

注:シリンドー番号は、原料供給側(ホッパー側)から押出方向に向かって、即ち
スクリュー先端に向かって、1、2、3、4の順で番号を付した。

[0134] ヘッド温度

ダイ1 : 170°C

ダイ2 : 180°C

ダイ3 : 185°C

ダイ4 : 195°C

ダイ5 : 200°C

注:ダイ番号は、スクリュー先端から押出方向に向かって1、2、3、4、5の順で
番号を付した。

[0135] なお、該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0136] (実施例18)

実施例17において、製造例Bで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Cで得た塩化ビニル/ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.5部配合すること以外は、実施例17と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例17と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。

[0137] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチ

ル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0138] (実施例19)

実施例18において、塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり5部配合すること以外は、実施例18と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例18と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。

[0139] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が1部のものである。

[0140] (実施例20)

実施例17において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bの代わりに、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.2部配合すること以外は、実施例17と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例17と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。

[0141] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.1部のものである。

[0142] (実施例21)

実施例20において、塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり10部配合すること以外は、実施例20と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例20と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。

[0143] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が5部のものである。

[0144] (比較例22)

実施例17において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを配合しないこと以外は、実施例17と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例17と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さ

およびslope値を評価した。結果を表4に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に実施例17～21よりも低く、好ましくない。

[0145] (比較例23)

比較例22において、さらに衝撃強化剤(メタブレンC-323A:三菱レイヨン株式会社製、MBS樹脂)を3部配合すること以外は比較例22と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例22と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。slope値が実施例17～21よりも低く、向上効果は不充分である。

[0146] (比較例24)

比較例23において、衝撃強化剤を6部配合すること以外は比較例23と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を比較例23と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。slope値が実施例17～21よりも低く、向上効果は不充分である。

[0147] (比較例25)

実施例17において、製造例Bで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Bを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり1部配合すること以外は、実施例17と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例17と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に実施例17～21よりも低く、向上効果は不充分である。

[0148] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.05部のものである。

[0149] (比較例26)

実施例18において、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.1部配合すること以外は、実施例18と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例18と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に実施例17～21よりも低く、向上効果は不充分

である。

[0150] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.02部のものである。

[0151] (比較例27)

実施例18において、製造例Cで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Cを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり30部配合すること以外は、実施例18と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例18と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に実施例17～21よりも低く、向上効果は不充分である。

[0152] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が6部のものである。

[0153] (比較例28)

実施例20において、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり0.1部配合すること以外は、実施例20と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例20と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に実施例17～21よりも低く、向上効果は不充分である。

[0154] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が0.05部のものである。

[0155] (比較例29)

実施例20において、製造例Dで得た塩化ビニル／ポリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂Dを、ポリ塩化ビニル樹脂100部当たり20部配合すること以外は、実施例20と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得、該組成物を実施例20と同様に成形および切削して、Izod衝撃強さおよびslope値を評価した。結果を表4に示す。Izod衝撃強さおよびslope値が共に実施例17～21よりも低く、向上効果は不充分である。

[0156] なお該組成物は、ポリ塩化ビニル樹脂100部を基準としたポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー成分の含量が10部のものである。

[0157] [表4]

		塩化ビニル系共重合樹脂全體に占めるマクロモノマー成分の分率(重量%) : X	塩化ビニル系樹脂 100重量部に対する塩化ビニル系共重合樹脂塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部) : Y	塩化ビニル系樹脂 100重量部を基準としたマクロモノマー成分の含量(重量部) : Z ¹⁾	衝撲強化剤の添加部数(重量部) ²⁾	1 z o d 衝撲強さ kJ/m ²	s l o p e 値
実施例	17	5	2	0. 1	0	6. 8	28. 8
	18	20	0. 5	0. 1	0	6. 5	26. 7
	19	20	5	1	0	7. 3	30. 5
	20	50	0. 2	0. 1	0	6. 0	25. 0
	21	50	10	5	0	5. 9	33. 8
	22	—	0	0	0	3. 0	18. 8
	23	—	0	0	3	7. 5	20. 3
	24	—	0	0	6	10. 5	21. 9
	25	5	1	0. 05	0	3. 3	19. 8
	26	20	0. 1	0. 02	0	3. 0	19. 0
比較例	27	20	30	6	0	3. 7	21. 8
	28	50	0. 1	0. 05	0	3. 1	19. 3
	29	50	20	10	0	4. 0	22. 2

* 1) 塩化ビニル/ノボリ(アクリル酸-n-ブチル)グラフト共重合樹脂を、ポリ塩化ビニル樹脂に添加して用いた場合に、下記式により算出される値。

$$Z = X \times Y \div 100$$

Z : 塩化ビニル系樹脂 100重量部を基準とした、マクロモノマー成分の含量(重量部)

X : 塩化ビニル系共重合樹脂全體に占めるマクロモノマー成分の分率(重量%)

Y : 塩化ビニル系樹脂 100重量部に対する、塩化ビニル系共重合樹脂の添加部数(重量部)

* 2) 衝撲強化剤 : MBS樹脂

産業上の利用可能性

[0158] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、プリスター包装製品、レザーフィルム、シュリンクフィルム、各種シート等のカレンダー製品；塩ビ鋼板等の基材へのラミネートフィルム；積層プレシート等の積層用原反；継手、バルブ等の射出成形体；パイプ、平板、波板、フィルム、テープ、シート、発泡ボードまたはシート、窓枠、その他異形プロファイル等の押出成形体；ボトル、ダクトブーツ、ベローズ等のブロー成形体；玩具、看板、仮面、プレスマット等の真空成形体、等の各種製品に成形加工されて用いられる。

請求の範囲

- [1] ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合して得られる塩化ビニル系共重合樹脂を、塩化ビニル系樹脂に添加することを特徴とする、塩化ビニル系樹脂組成物。
- [2] 塩化ビニル系樹脂100重量部を基準とした、該マクロモノマー成分の含量が、0.1～5重量部であることを特徴とする、請求項1に記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
- [3] 該塩化ビニル系共重合樹脂に占める該マクロモノマー成分が、3～50重量%であることを特徴とする、請求項1～2のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
- [4] 請求項1～3に記載の塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体。
- [5] カレンダー加工により成形されているものであることを特徴とする請求項4に記載の成形体。
- [6] 射出成形により成形されているものであることを特徴とする請求項4に記載の成形体。
- [7] 押出成形により成形されているものであることを特徴とする請求項4に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L27/06, C08F290/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L27/00-27/24, C08F290/00-290/14Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L (QUESTEL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-83854 A (Kaneka Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims; Par. Nos. [0062], [0072] to [0091] & WO 2004/003042 A1	1-4
X	JP 61-43645 A (Kaneka Corp.), 03 March, 1986 (03.03.86), Claims; page 4, upper right column, line 8 to page 5, upper right column, line 15 & US 4458060 A	1-7
A	JP 10-259282 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), Full text (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2005 (12.04.05)Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/004598

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-126469 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 May, 1995 (16.05.95), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 5-156172 A (The BF Goodridge Co.), 22 June, 1993 (22.06.93), Full text & US 5120790 A & EP 539655 A2	1-7